

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-318992

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/35  
G08F220/30

(21)Application number : 06-110718

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 25.05.1994

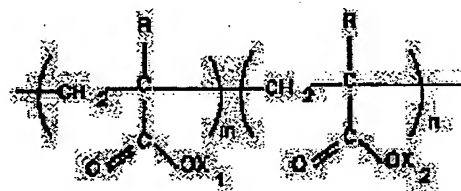
(72)Inventor : HARI SHINGU NARUWA  
TSUNODA ATSUSHI

## (54) PHOTOREFRACTIVE POLYMER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a photorefractive polymer having electro-optical and photoconductive molecules in a single state and having a significant electro-optical effect and high photoconductivity by using a polymer having a specified structure.

**CONSTITUTION:** This photorefractive polymer is a polymer represented by the formula, wherein R is H, alkyl or allyl, X1 is a group having nonlinear optical characteristics such as optionally substd. benzene, pyridine, stilbene, azobenzene, tolan, triazine, benzylidene, azomethine, azine or azulene and X2 is a photoconductive group such as optionally substd. carbazole, phthalocyanine, porphyrin, porphyrazine, metallocene, squalene, azo pigment, naphthalene, naphthacene, pyrene, perylene pigment or styrylanthracene. A sensitizer such as trinitrofluorenone may further be used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-318992

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int. CL <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4			
C 0 8 F 220/30	M L Y			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-110718	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成6年(1994)5月25日	(72) 発明者	ハリ・シング・ナルワ 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	角田 敬 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 フォトリフレクティブ高分子

(57) 【要約】

【構成】有機電気光学材料、有機光導電材料及び増感剤から構成されるフォトリフレクティブ高分子。

【効果】高い安定性、大きな光導電性、電気光学特性、成型性、機械的強度を示すフォトリフレクティブ高分子が得られ、各種のエレクトロニクス、フォトニクス素子に適用できる。

(2)

特開平7-318992

1

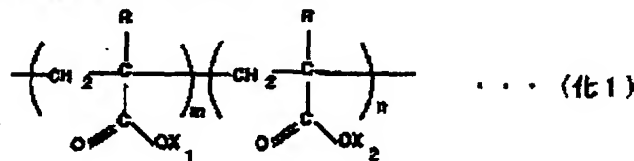
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記化1の単位よりなる高分子を用いることを特徴とするフォトリフラクティブ高分子。(但し、式中、Rは水素、アルキル基あるいはアリル基であり、\*

\*X<sub>1</sub>は非線形光学特性を有する有機化合物であり、X<sub>2</sub>は光導電性を有する有機化合物である。)

【化1】



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエレクトロニクス及びフォトニクス分野に適用できる新規なフォトリフラクティブ高分子及びそれを用いたフォトリフラクティブ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトリフラクティブ材料は、電気光学特性、光導電性及び光イオン化可能な格子欠陥を有するという3種の性質を統合した非線形光学材料であり、それらの格子中に光イオン化可能な欠陥がある。経験的にフォトリフラクティブ材料に伴う要求特性として、

(1) ホッケルス線形EO効果を生じる中心対称性の欠如、(2) 空間電荷を生じるに十分な深い準位の密度の存在の2点が挙げられる。これにより、レーザ光で電流を生じ、電場の存在が屈折率を変化する。電場は線形の電気光学効果により屈折率を変調する。イオン化した電荷の移動が、並設、電場屈起の移動もしくは光起電力効果により発生する。フォトリフラクティブ結晶中に生じた屈折率の回折格子は、適当な波長範囲の光を用いることにより消去できる。これらは例えばピーグンター、ジェイビー、ヒナード「フォトリフラクティブマテリアルス アンド ゼア アプリケーションズ」(P. Günter及びJ. P. Huignard編「Photorefractive Materials and Their Applications I & II」, Springer-Verlag社(1988年、1989年))に詳述されている。フォトリフラクティブ効果は非常に多種の電気光学結晶において観測されている。最も周知のものとしてチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)、ニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)、タンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)、ニオブ酸カリウム(KNbO<sub>3</sub>)、Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(SBN)、Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(BSO)、Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>(BGO)、Bi<sub>12</sub>TaO<sub>20</sub>(BTO)、KTa<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>5</sub>(KTN)、GaAs、InP等がある。これらの無機EO結晶はホログラフィ

範囲(最大屈折率変化)、フォトリフラクティブ記録及び消去時間、分光感度、空間周波数、外部電場依存性及び解像度がある。

【0003】フォトリフラクティブ材料は、3種類に区別できる。(1) BaTiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、SBN、KTN等の酸素8面体誘電体。記録したホログラムの保存時間もしくは回折格子の消滅時間は、KNbO<sub>3</sub>のミリ秒から、KTNの数時間及びLiNbO<sub>3</sub>の定着過程を経た場合の数年の範囲にある。一般にSBNは青～緑の波長範囲に用いられる。これらの材料の応答時間は向上でき、ホログラフィックな記録媒体として適用可能である。これらの種類の材料は、光安定、位相共役、共振器及び光コンピューティングなどの他の用途にも使用される。(2) BSO、BGO及びBTO等の4面体酸化物構造を有するシレナイト材料。BTOのバンド幅はBSO及びBGOより狭く、赤外波長への応用の観点で注目される。シレナイトはゲインは小さいが、フォトリフラクティブ応答の速度がBaTiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>よりかなり速い。

(3) GaAs、GaSb、InAs、InSb等のII-V族、CuCl、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgSe、HgS等のII-VI族半導体結晶のフォトリフラクティブ材料。GaAs結晶を用いて、ピコ秒のフォトリフラクティブ応答が得られた例がある。高速の応答を利用して、光情報処理、光コンピューティング及び光スイッチに使用できる。半導体結晶のフォトリフラクティブ効果は0.9～1.6μmの波長で生じる。

【0004】最近、電気光学性及び光導電性の有機材料に増感剤を添加したフォトリフラクティブ材料がホログラフィの技術分野で非常に注目されている。フォトリフラクティブ材料は、非常に多様の光導電材料あるいは電気光学材料が合成できる点で可能性が高く、それらの組成物は高いフォトリフラクティブ特性を示す。最初の有

技術に好適なものとなされてきた。これらに関して  
は、例えばエイ ロイ ケイ シン アティ フォンド  
ジーロッチ (A.Roy 及び K.Singh 著, Atti.Fond.G.R  
ochi 誌, 48巻, 327 頁 (1993年))に記載され  
ている。異なった応用に対してフォトリフラクティブ材  
料を選定する因子は、フォトリフラクティブ感度、動作

機フォトリフラクティブ材料はアトフシアノキノンメタ  
ン (TCNQ) と有機非線形光学材料COANPとの組  
合せにより得られた。これは、ケイ シュッター ジェ  
イ フリガー グンター ソリッド ステート コミュ  
ニケーション (K.Sutter J.Hulliger及びGunter著, Sol  
id State Communication誌, 第74巻, 867頁 (19

(3)

特開平7-318992

3

90年))に記載がある。これ以来、新規なフォトリフラクティブ高分子はフォトニクス分野への応用において重要な要素になりつつある。3-フルオロ-4-N, N'-ジエチルアミノ-β-ニトロスチレンをドーブし、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン (TNF) で増感したPVKからなる有機組成物は大きなフォトリフラクティブ特性を示した。これは、エム シー ドンカース "オプティクス レター" (M.C.Donckers他著, Optics Letter誌, 第18巻, 1044頁 (1993年) 及びW. E.Moerner他著, Organic Thin Films for Photonic Applications (1993年) Technical Digest Series 第17巻, ACS/OSA Joint Meeting (カナダ, トロント, 8月6-8日開催))220頁に記載がある。TNFやC<sub>60</sub>などの非線形光学色素あるいは増感添加物をドーブしたポリ(4-n-ブトキシフェニル)エチルシランは、39ミリ秒での回折格子形成が認められた。これは、エス エム サイレンス エトアル "ジャーナル オブ オプティカル ソサエティ オブ アメリカ" (S.M.Silence 他著, Journal of Optical Society of America 誌, B巻 (1993年))に記載がある。同様なPVKへの非線形光学色素あるいは増感剤の添加は新規なフォトリフラクティブ高分子を形成する。エス ドウ ッカーム エトアル フィジカル レビュー (S.Ducharme他著, Physical Review誌, 第66巻, 1846頁 (1990年) 及びS.M.Silence著, Optics Letter誌, 第17巻, 1107頁 (1992年))参照のこと。非線形光学色素のドーピング及び添加物で増感したフォトリフラクティブ高分子は将来の水ログラフィック応用には極めて期待が持てると思われる。ピー キッペルン エトアル "エレクトロニクス レター" (B.Kippelen他著, Electronic Letter誌, 第29巻, 1873頁 (1993年), B.Kippelen 他著, Organic Thin Films for Photonic Applications (1993年) Technical Digest Series 第17巻, ACS/OSA Joint Meeting (カナダ, トロント, 8月6-8日開催))228頁等に関連する記載がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 各種の無機結晶のフォトリフラクティブ材料が開発されているが、これらはいずれも成型性、加工性に乏しく集積化出来ない。さらに無機フォトリフラクティブ材料は均質な単結晶や薄膜の\*

4

\*形成は一般に困難である。これらのフォトリフラクティブ材料から新規な素子を製造するには、多層構造などの構造的な要請を全部は満足することが出来ないという問題がある。これらの問題点を克服するために、本発明は、新規なフォトリフラクティブ高分子から形成される新規フォトリフラクティブ高分子を提供する。

【0006】フォトリフラクティブ効果に使用できるフォトリフラクティブ高分子は新規な発明である。この仮説を実現するため、下記に合成法を例示する各種の高分子を合成した。

【0007】有機高分子は材料科学と関連した化学及び特異な物理の両面から、重要で興味ある材料である。本発明の目的は、大きな電気光学効果と光導電性を示すフォトリフラクティブ媒質となる、単一で電気光学性と光導電性分子を有する高分子を開発することにある。

【0008】本発明の高分子は機械的あるいは熱的特性に優れ、優れた耐環境性、化学的安定性を示す。さらにこれらは良好な接着性を持ち、超薄膜に加工できる。本発明の高分子は加工、成型あるいは化学的改質が容易かつ長期間安定である点で、従来の無機あるいは有機組成物と物理的特性を比較して遥かに優れている。従って、本発明の他の目的として、良好な加工性、機械的強度及び熱的、耐環境安定性を有するフォトニクス及びエレクトロニクス用の高分子材料を提供することにある。

【0009】さらに、本発明の目的は、耐久性、強度及び安定性のある、非線形光学材料として適用可能なフォトリフラクティブ高分子を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、高い電気光学定数及び光導電性を示すフォトリフラクティブ媒質を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、合成が容易で、加工性、高い機械的強度と安定性を有するフォトリフラクティブ材料を提供することにある。容易に想定される各種の化学的改質は本発明の範囲に当然包含される。

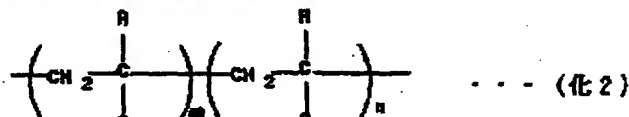
【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は従来の問題点を下記する手段で解決するものである。

【0013】本発明は化2で示される置換されていてもよい高分子である。

【0014】

【化2】





【0015】但し、式中、Rは水素、アルキル基あるいはアリル基であり、X<sub>1</sub>は置換されていてもよいベンゼン、ピリジン、スチルベン、アゾベンゼン、トラン、ト

50 リアジン、ベンジリデン、アゾメチン、アジン、アズレ  
ン、フルオレン、ヘテロ環、ナフタレン、スチラントレ  
ン、アントラセン、クリセン、ビフェニル、フェニルヒ

↳ Diphenyl acetylene

(4)

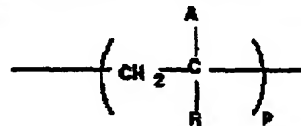
特開平7-318992

5

トラジン、チアゾールなどの非線形光学特性を有する基であり、X<sub>1</sub>は置換されていてもよいカルバゾール、フタロシアニン、ボルフィリン、ボルフィラジン、メタロセン、スクワレン、アゾ色素、ナフタレン、ナフタセン、ピレン、ペリレン色素、スチリルアントラセン、アンスリルエチレン、アントラセノフェン、アントラセノクラウンエーテル、トリフェニルメタン色素、ローダミン、ベリノン、ピセン、アセン、チアビリリウム塩、シアニン色素、フェニルヒドラゾン、ジチオン、フラレーン、ジハロアンスレンジオン、エビンドリジオン、トリハロピランスレンジオン、キナクリドン、テトラハロチオインジゴ、アズレニウム色素、アントラセン色素、アントラキノ、クロロジエンブルー、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ヒドラゾン、キノリン、スチルベン、アゾベンゼン、ベンジリデン、アクリジン、フルオレン、インドール、ヘテロ環、チノリンなどの光導電性を有する基である。更に、トリニトロフルオレノン(TNF)、ジアゾナフタキノ、アジド、アリルケトン、アルカノン、アリルアルデヒドなどの増感剤を使用して

【0016】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が共に上記のような光導電性の有機化合物であり、そのうち一方のみが電子供与性あるいは電子受容性置換基の高分子である。

【0017】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>は非線形光学特性あるいは光導電性の有機化合物であり、X<sub>2</sub>はチオ\*

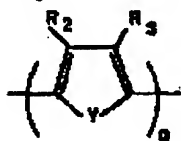


【0021】但し、式中Aは水素あるいはアルキル基等であり、Rは非線形光学特性の化合物である。

【0022】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が上記のような非線形光学特性あるいは光導電性の化合物であり、更に化4の単位を共重合した高分子である。

【0023】

【化4】



... (化4)

【0024】但し、式中R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>は水素、アルキ

6

\*フェン、アリルチオフェン、ピロール、フラン、チアゾール、チアジン、チアジアゾール、アリルアゾール、カルバゾール、カルボリン、インドール、イミダゾール、テトラチアフルバレン、アクリジン、チアカルボニル、ピラゾール、ピラン、ピリジン、ジピリジル、プリン、ビペリジン、キナゾリン、チノリン、フェニルピリジン、チオキサントン、キサントン、キサンチン、イソチアナフテン、ベンゾフェノン、フェニルアクリジン、フェノキサジン、フェナジン、フェナントロリン、フェナルサジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾキノリン、ベンゾピラン、ベンゾフラン、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、ピリダジン、ピリミジン、フェニルピリミジン、2,5-ジフェニルピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ベンゾキサゾール、ベンズチアゾール、ジアザアズレン、クマリン、チノリン、ベンゾキサジン、チノザリン及びビリジルスチルベンなどの置換されていてもよいヘテロ環オリゴマであることを特徴とする高分子である。

【0018】本発明は、化1において、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が共に上記のヘテロ環オリゴマであることを特徴とする高分子である。

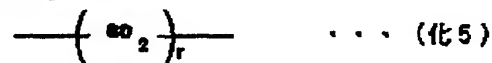
【0019】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>が上記のような非線形光学特性あるいは光導電性の化合物であり、更に化3の単位を共重合した高分子である。

【0020】

【化3】

... (化3)

【化5】



【0027】但し、式中BはSi、C、SiO、CO等であり、DはH、F、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>あるいはアリル基である。

【0028】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は上記のような非線形光学特性あるいは光導電性の化合物であり、更に化3及び化5の単位を共重合した高分子である。但し、式中Aは水素あるいはアルキル基等であり、Rは上記のような非線形光学特性の化合物であり、BはSi、C、SiO、CO等であり、DはH、F、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>あるいはアリル基である。

ル基、アリル基、アリロキシ基あるいはエーテル等であり、YはS、O、NH、SeあるいはTe等である。

【0025】本発明は、化1においてX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>は上記のような非線形光学特性あるいは光導電性の化合物であり、更に化5の単位を共重合した高分子である。

【0026】

【0029】本発明をさらに具体化して大きなフォトリラクティブ特性を示す有機電気光学材料の高分子を提供できる。応答時間はミリ秒からサブピコ秒の範囲で高分子の種類に応じて選定できる。

【0030】

50 【実施例】以下実施例を用いて本発明をより詳細に説明



(5)

特開平7-318992

7

8

する。

【0031】（実施例1）3-ヘキシルチオフェンとメチルメタクリレートとの共重合体と4-ヒドロキシ-4'-ニトロスチルベンをDMF中で120℃、24時間反応し、赤色的高分子（ $\lambda_{\max}=425\text{nm}$ ）を得た。この高分子を、水中に注ぎメタノール洗浄し乾燥した。収率

は45%である。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、従来に優る高性能のフォトリフラクティブ高分子が提供され、各種の光学用途に好適に使用できる。